УДК 669.586:620.193

В.С. Проценко [а], Ю.В. Поліщук [а], Т.Є. Бутиріна [а], Д.В. Грищак [б], В.М. Надтока [б], М.В. Краєв [б], К.М. Сухий [а]

ЗАХИСНО-ДЕКОРАТИВНІ БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ ЦИНК–ЗАЛІЗО–ХРОМ НА СТАЛІ

[а] Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна
[б] Державне підприємство «Конструкторське бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля» м. Дніпро, Україна

Охарактеризовано основні закономірності електроосадження та корозійно-захисні властивості багатошарового покриття Zn–Fe–Cr на сталевій основі. Для електроосадження окремих шарів покриття використано цинкування з лужного цинкатного електроліту, залізнення із слабкокислого цитратного електроліту на основі Fe(III) та хромування із сульфатно-форміатного електроліту на основі Cr(III). Встановлено вплив умов електроосадження на вихід за струмом. Досліджено корозійно-захисну поведінку багатошарових покриттів у 3% розчині NaCl методами гравіметрії, вимірювання корозійного потенціалу та поляризаційних досліджень. Встановлено, що оптимальною є покриття Zn (9 мкм) + Fe (3 мкм) + Cr (0,5 мкм). Для цього покриття час до появи червоної корозії у 3% розчині NaCl становив 480 год, що перевищує відповідний показник для моношарового цинкового покриття. Показано, що цинковий шар забезпечує протекторний захист сталевої основи, проміжний залізний шар сприяє нанесенню хромового фінішного шару, а хромове покриття забезпечує захисно-декоративні властивості поверхні.

Ключові слова: електроосадження, багатошарове покриття, цинк, залізо, хром, корозія, захисно-декоративне покриття.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-168-5-50-59

Вступ

Електроосадження захисно-декоративних багатошарових покриттів є відомим методом захисту промислових конструкцій, вузлів і агрегатів від корозійного руйнування із одночасним забезпеченням привабливого зовнішнього вигляду поверхні [1]. Одним з найвідоміших і найефективніших видів фінішного шару для такого роду покриттів є хромове, що забезпечує гарний зовнішній вигляд, підвищену поверхневу мікротвердість, зносостійкість та комплекс інших цінних властивостей [2,3].

У промисловості донедавна хромові покриття електролітично осаджували переважно з хромовокислих електролітів, що містять високі концентрації розчиненого у воді хромового ангідриду CrO_3, в якому хром знаходиться у ступені окислення +6 [2]. Однак, шестивалентний хром є надзвичайно токсичним і відноситься до найнебезпечніших канцерогенів [4]. Саме тому остан-

© В.С. Проценко, Ю.В. Поліщук, Т.Є. Бутиріна, Д.В. Грищак, В.М. Надтока, М.В. Краєв, К.М. Сухий, 2026

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

V.S. Protsenko, Yu.V. Polishchuk, T.E. Butyrina, D.V. Hryshchak, V.M. Nadtoka, M.V. Kraiev, K.M. Sukhyy

німи десятиліттями промислове використання шестивалентного хрому обмежується [5] і значна увага приділяється розробці процесів хромування на основі тривалентних солей хрому, що не є сильно токсичними і канцерогенними та значною мірою відповідають жорстким екологічним вимогам сьогодення [6,7].

Хромове покриття має приємний блакитнуватий відтінок і достатньо стійке до корозії у індустріальній та міській атмосфері. Однак, хром сам по собі є катодним покриттям і відзначається значною пористістю. Отже, при безпосередньому нанесенні на сталеву основу в порах покриття буде відбуватися корозія саме сталі, що вкрай небажане. Саме тому фінішний шар хрому наноситься на сталеві вироби на попередньо осаджені проміжні шари міді і нікелю [8]. Втім, недоліком електроосаджених багатошарових покриттів мідь–нікель–хром є висока вартість через значний вміст нікелю та технологічна складність процесу.

Альтернативою захисним покриттям на основі хрому і нікелю є цинкові, що забезпечують протекторний механізм захисту завдяки більш негативному електродному потенціалу цинку порівняно зі сталлю [9]. Однак цинкові покриття демонструють недостатні декоративні властивості та характеризуються обмеженою довговічністю при експлуатації в агресивних середовищах. Для підвищення стійкості цинкових покриттів до корозії застосовується їх хроматна пасивація, суттєвим недоліком якої є надзвичайна токсичність сполук шестивалентного хрому. Ця проблема останніми роками вирішується шляхом нанесення хроматних покриттів з розчинів на основі тривалентного хрому [10], що запобігає використанню токсичного шестивалентного хрому, однак одержувані таким чином покриття часто проявляють знижену захисну здатність і погану адгезію до основи, а їх декоративні характеристики поступаються хромовим покриттям.

На перший погляд, безпосереднє електрохімічне осадження хрому на попередньо осаджену цинкову поверхню могло б розв'язати значною мірою зазначені вище проблеми, оскільки цинк забезпечив би протекторний захист сталі, а фінішний хромовий шар – декоративні властивості. Однак, такий підхід важко реалізувати на практиці, оскільки цинкове покриття при зануренні до кислих електролітів хромування (як на основі шестивалентного хрому, так і на основі тривалентного хрому) піддається надзвичайно швидкому руйнуванню (корозійному розчиненню) [11], що різко погіршує адгезію та приводить до швидкого забруднення електроліту хромування іонами Zn(II) і, як наслідок, до нестабільних і погано відтворюваних результатів електроосадження.

Розв'язанням цієї проблеми могло б стати нанесення проміжного прошарку між цинковим і хромовим шаром, зокрема залізним [12]. Втім, ключовим питанням при розробленні такого типу багатошарових покриттів є вибір оптимальних товщин окремих електроосаджених шарів з точки зору забезпечення найкращого захисту від корозії. Вирішенню цього питання і присвячена дана робота.

Методика експерименту

Електроосадження багатошарових покриттів проводили на поверхню сталевих зразків (Ст3) з площею поверхні 2 см^2. Перед електроосадженням поверхню зразка механічно полірували, активували у розчині хлоридної кислоти (1:1 об.) при кімнатній температурі протягом 2–4 хвилин, потім промивали, знежирювали, і ретельно промивали у дистильованій воді. На підготовлену таким чином сталеву основу послідовно електро-

Таблиця 1

Склад електролітів для осадження покриттів та умови електролізу

Тип покриття	Склад електроліту	Умови електроосадження	Товщина осаджених шарів, мкм
Zn	0,12 моль/дм^3 ZnO, 2,5 моль/дм^3 NaOH та 6 мл/дм^3 органічної добавки ДХТІ-160	Густина струму 1–2 А/дм^2, температура 20–25^{0}С. Цинкові розчинні аноди	9
Fe	0,05 моль/дм^3 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,2 моль/дм^3 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$, 0,5 моль/дм^3 NaCl, 0,5 моль/дм^3 H_3BO_3. pH 4,0; 4,5 і 5,0	Густина струму 0,5–2,5 А/дм^2, температура 20–30^{0}С. Графітові нерозчинні аноди	1; 3 і 5
Cr	0,5 моль/дм^3 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 2,0 моль/дм^3 $(NH_4)_2SO_4$, 0,75 моль/дм^3 HCOOH, 0,5 моль/дм^3 H_3BO_3. pH 2,0; 2,5; 3,0 і 3,5	Густина струму 5–20 А/дм^2, температура 20–30^{0}С. Титан-диоксидноманганові нерозчинні аноди	0,1; 0,5 і 1,0

осаджували покриття цинком, залізом (проміжний шар) і хромом (фінішний шар). Після осадження кожного типу з покриттів зразок ретельно промивали проточною гарячою дистильованою водою протягом 2–3 хвилин та відразу ж наносили наступний шар.

Всі розчини готували із реактивів кваліфікації ч.д.а. з використанням дистильованої води. Склад та умови електрохімічного осадження цинкових, залізних і хромових шарів наведені у табл. 1 [12]. Вихід за струмом реакцій осадження металів визначали на підставі гравіметричних вимірювань. Тривалість електролізу підбирали, користуючись розрахунками за законом Фарадея, для забезпечення заданої середньої товщини покриття.

Електрохімічно-корозійні характеристики одержаних покриттів вивчали у водному 3% розчині NaCl за умов природної аерації при кімнатній температурі (25±5^{0}C). Поляризаційні криві знімали з використанням потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Всі потенціали виміряні відносно насиченого хлорид-срібного електрода порівняння. Допоміжним електродом у поляризаційних вимірюваннях слугував платиновий дріт.

Швидкість корозії вимірювали гравіметричним методом (за втратою маси після експозиції зразків у розчині 3% NaCl). У ході корозії проводили вимірювання корозійного потенціалу. Контроль захисної здатності електроосадженого багатошарового покриття Zn–Fe–Cr на сталі проводиться методом занурення зразків у водний розчин 3% NaCl за умов природної аерації і здійснюється шляхом фіксації часу (у годинах) до моменту появи перших ознак червоної корозії (корозії сталевої основи) шляхом візуального моніторингу та оцінювання ступеня ураження поверхні згідно з критеріями ДСТУ EN ISO 10289:2022 «Методи корозійних випробувань металевих та інших неорганічних покриттів на металевих підкладках. Оцінювання зразків і промислових виробів, що підлягають корозійним випробуванням».

Результати та обговорення

Електроосадження покриттів

Для електроосадження цинкового покриття на сталеву підкладку доцільно використовувати лужний цинкатний електроліт зі спеціальною блискоутворюючою органічною добавкою. До ключових переваг лужного електроліту цинкування слід віднести високу розсіювальну здатність, екологічність та безпеку (не містить ціанідів), стабільність і простоту складу, високу якість отримуваного покриття, низьку корозійну агресивність стосовно обладнання.

Для використаного електроліту притаманне помітне зниження виходу за струмом реакції осадження цинку із ростом густини струму (табл. 2). Саме ця закономірність забезпечує його високу розсіювальну здатність.

Підвищення температури дещо збільшує вихід за струмом цинку, однак температури, вищі за 35^{0}C не рекомендуються, оскільки сприяють руйнуванню органічного блискоутворювача ДХТІ-160. Загалом, оптимальною слід вважати густину струму близько 2 А/дм^2, при якій утворюються блискучі покриття. При низьких густинах струму (0,5 А/дм^2) покриття стають матовими або напівблискучими, а при високих густинах струму (4–5 А/дм^2) утворюються «пригари» на гострих кромках оброблюваних зразків.

При виборі типу електроліту для осадження проміжного залізного шару слід враховувати, що широко відомі кислі сульфатні і хлоридні електроліти, що містять солі Fe(II), є корозійно агресивними і швидко розтравлюють (розчиняють) свіжоосаджене цинкове покриття [13]. Тому у даному випадку був використаний слабкокислий цитратний електроліт залізнення на основі солі тривалентного заліза [12,14]. Важливо зазначити, що електроосадження заліза з аквакомплексів Fe(III) практично неможливе унаслідок легкого формування гідроксокомплексів у приелектродному шарі при електролізі. Тому іони Fe(III) мають бути зв'язані у достатньо міцні комплекси, наприклад цитратні. Додатково до хлориду заліза(III), як джерела іонів Fe(III), та цитрату натрію (Na_3Cit), як джерела цитрат-іонів (лігандів), розчин для осадження має містити ортоборну кислоту як буферну добавку, що перешкоджає помітній зміні pH приелектродного шару, та хлорид натрію як добавку, що підвищує

Таблиця 2

Залежність виходу за струмом реакції осадження цинку від густини струму в цинкатному лужному електроліті при температурі 20^{0}C

Густина струму, А/дм^2	Вихід за струмом реакції осадження цинку, %
0,5	89
1,0	83
2,0	76
3,0	67
4,0	60
5,0	50

електропровідність електроліту. Оптимальним значенням pH розчину є 5,0 [14].

Залежність виходу за струмом реакції осадження заліза від густини струму (табл. 3) має екстремальний характер з максимумом приблизно при густинах струму 1,5–2,0 А/дм^2. Зниження виходу за струмом при високих густинах струму забезпечує підвищену покрівельну здатність цього електроліту. Покриття залізом, осаджене з цитратного електроліту, є рівномірним і напівблискучим.

Для осадження заліза із запропонованого електроліту використовується нерозчинний графітовий анод, на якому відбувається як виділення хлору, так і окислення іонів двовалентного заліза, накопичених за рахунок неповного відновлення Fe(III) до Fe(II) на катоді [14]. В даній системі немає потреби для розділення катодного і анодного просторів діафрагмою або мембраною.

Для осадження фінішного шару хрому використаний сульфатно-форміатний електроліт на основі солі тривалентного хрому [12,14]. Як видно з даних, наведених у табл. 4, залежності виходу за струмом реакції осадження хрому від густини струму мають екстремальний характер з максимумом. При зростанні pH висота цього максимуму збільшується, зсуваючись у бік більших густин струму, втім вихід за струмом не перевищує приблизно 14%, і основним електродним процесом, що відбувається на катоді, є виділення водню. Важливою характеристикою, що безпосередньо визначає покрівельну здатність електроліту хромування, є мінімальна густина струму, при якій починає осаджуватися метал. Як випливає з отриманих результатів, зростання pH веде до зменшення цієї величини, тобто до покращення покрівельної здатності.

Таблиця 3

Залежність виходу за струмом реакції осадження заліза від густини струму в цитратному електроліті при температурі 20^{0}C

Густина струму, А/дм^2	Вихід за струмом реакції осадження заліза, %
0,5	2,3
1,0	36,0
1,5	39,3
2,0	38,8
2,5	36,8
3,0	34,5
3,5	33,7
4,0	28,1
4,5	25,6
5,0	23,9
5,5	20,7
6,0	20,1
6,5	17,9
7,0	16,9

Показано, що збільшення температури хоча і приводить до підвищення максимального значення виходу за струмом, однак суттєво погіршує покрівельну здатність. Таким чином, даний електроліт хромування на основі солі тривалентного хрому доцільно експлуатувати при температурах, що не перевищують 20–25^{0}C.

Зазначимо, що із сульфатно-форміатного електроліту хромування розглянутого складу осаджуються блискучі хромові покриття із товщиною порядку 1–5 мкм. При спробі збільшення товщини за рахунок пролонгації електролізу, покриття починають втрачати блиск, стають сірими і розтріскуються. Тому даний електроліт придатний для осадження відносно тонких хромових шарів, що можуть слугувати як фінішні у захисно-декоративному хромуванні.

Важливою особливістю даного електроліту хромування є використання нерозчинних титан-диоксидноманганових анодів. Ці аноди являють собою титанову підкладку, на яку методом піролітичного розкладання нанесений шар MnO_2. Основним електрохімічним процесом на цих анодах є виділення кисню, окислення іонів Cr(III) до Cr(VI) на них загальмоване [15]. Процес електроосадження можна проводити без розділення електродних просторів діафрагмою, немає потреби використовувати токсичний свинець у якості анодів, виділення токсичного газоподібного хлору на аноді також не відбувається.

Корозійно-захисна поведінка багатошарових покриттів

У всіх експериментах з оцінювання корозійно-захисної поведінки багатошарових покриттів товщина першого шару цинку, осадженого з лужного електроліту, була прийнята рівною 9 мкм, що достатньо для надійного протекторного захисту сталевої основи. Товщина проміжного залізного шару становила 1, 3 та 5 мкм. Товщина фінішного хромового шару становила 0,1, 0,5 та 1,0 мкм. При усіх зазначених товщина проміжного і фінішного шарів осаджувалися компактні, добре зчеплені з основою покриття, поверхня яких була блискуча за рахунок фінішного хромового шару.

Після занурення зразків з покриттями, нанесеними на сталеву основу, у розчин 3% NaCl за умови природної аерації вже через кілька днів

після початку корозійних випробовувань корозійний потенціал індивідуального цинкового покриття (без наступних осаджених шарів) стабілізується на рівні, що суттєво негативніший, ніж у маловуглецевої сталі (рис. 1) [12]. На шістнадцяту добу моніторингу зразок із моношаровим цинковим покриттям демонструє сліди червоної корозії (тобто гідратованих оксидів заліза – продуктів корозії сталевої основи) разом з ознаками білої корозії (продуктів корозії цинку). Це означає початок інтенсивного корозійного руйнування сталевого субстрату. Приблизно на 23–25 добу корозійний потенціал зразка із цинковим покриттям починає зростати і досягає величин, притаманних для маловуглецевої сталі, а цинкове покриття повністю руйнується.

У випадку двохшарових покриттів (цинк та залізо) на сталевій основі величина корозійного потенціалу обіймає проміжні значення між корозійними потенціалами сталі і цинку протягом перших десяти діб тестування. Сліди червоної корозії з'являються на восьму добу. Напевне, це продукти корозії не сталевого субстрату, а саме електроосадженого залізного шару. Швидкість корозії такого двохшарового покриття, визначена гравіметричним методом, вища, ніж для одношарового цинкового покриття на маловуглецевій сталі (табл. 5). Таким чином, осадження залізного шару як фінішного на попередньо осаджений цинковий прошарок стимулює корозійне руйнування зразків і погіршує їх зовнішній вигляд унаслідок більш раннього утворення на поверхні продуктів червоної корозії.

У випадках, коли на проміжний залізний шар був електроосаджений фінішний хромовий, корозійна стабільність зразків суттєво покращилася. Швидкість корозії виявилася залежною від товщини проміжного прошарку заліза. Як видно (табл. 5), найменша швидкість корозії спостерігалася для «проміжної» товщини 3 мкм. При зменшенні товщини осадженого заліза до 1 мкм, швидкість корозії зростала напевне у результаті зростання пористості Fe-шару. При підвищенні товщини до 5 мкм швидкість корозії зростала (у порівнянні з 3 мкм) напевне через зростання внутрішніх напруг у покритті і підвищенні тенденції до розтріскування.

Дані стосовно вимірювання швидкості корозії за втратою маси зразків (табл. 5) добре узгоджуються з вимірюваннями корозійного потенціалу (рис. 1) і візуальним оцінюванням зовнішнього вигляду кородуючих зразків (табл. 6). Корозійні потенціали багатошарових Zn-Fe-Cr покриттів обіймають проміжні значення між тими, що характерні для цинку і сталі. Продукти білої корозії утворюються на поверхні зразків вже на першу добу корозійного моніторингу. Однак, продукти червоної корозії на поверхні зразка з покриттям Zn (9 мкм)+Fe (3 мкм)+Cr (0,5 мкм) спостерігаються лише на 20 добу тестування, тобто пізніше, ніж у випадку моношарового цинкового покриття. Отже, осадження запропонованого багатошарового покриття є доцільним з точки зору покращення корозійної стійкості у порівняння з електроосадженням тільки єдиного шару цинкового покриття на сталі. Окрім того, хром на поверхні надає зразку чудові декоративні властивості, недосяжні у випадку застосування виключно цинкового осаду.

Для встановлення механізму корозії і за-

Таблиця 4

Залежність виходу за струмом реакції осадження хрому від густини струму в сульфатно-форміатному електроліті при температурі 20⁰С

Густина струму, А/дм^2	Вихід за струмом реакції осадження хрому, %			
	pH 2,0	pH 2,5	pH 3,0	pH 3,5
2	–	–	–	2,5
3	–	–	3,0	4,0
4	–	–	5,0	5,5
5	–	2,0	6,0	6,0
7	2,0	6,5	8,5	7,0
10	8,0	11,0	9,0	7,5
12	11,5	11,5	8,5	7,0
15	14,0	12,0	8,0	6,0
20	12,0	9,0	6,5	5,0
25	10,0	7,0	5,5	4,5
30	8,0	6,0	5,0	4,0
35	6,0	5,0	4,0	3,0

хисної дії запропонованого багатошарового покриття були отримані поляризаційні криві, що характеризують електрохімічну поведінку Zn, Fe, Cr-покриттів і сталі у водному розчині 3% NaCl (рис. 2).

На сталі реакція виділення водню відбувається при потенціалах негативніше −1,0 В. Анодне розчинення сталі з помітною швидкістю починається приблизно при −0,7 В, а в інтервалі потенціалів приблизно від −1,0 В до −0,7 В сталь знаходиться у пасивному стані.

Залізне покриття, осаджене з цитратного електроліту розглянутого складу, за електрохімічною поведінкою дещо відрізняється від сталі. Спостерігається зниження поляризації реакції виділення водню, а анодне розчинення прискорюється. Напевне, така відмінність обумовлена структурно-морфологічними чинниками, що суттєво впливають на електрохімічну поведінку заліза.

Цинкове покриття у розчині 3% NaCl активно розчиняється при потенціалах, вищих при-

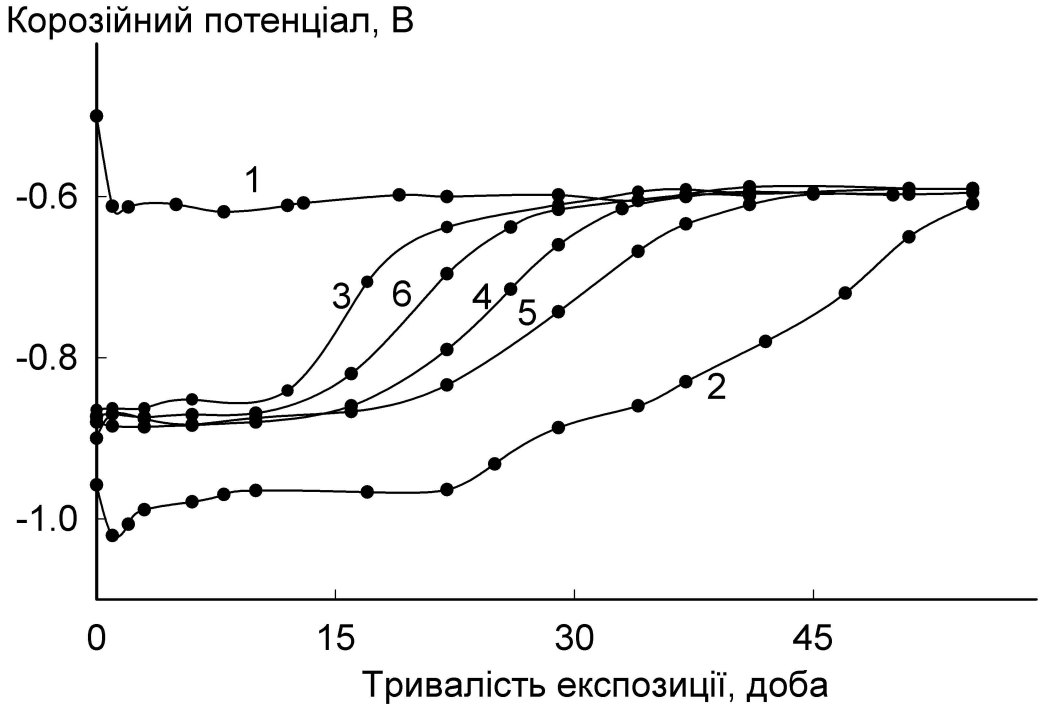


Рис. 1. Залежність корозійного потенціалу від тривалості експозиції у водному розчині 3% NaCl: 1 − маловуглецева сталь без покриття; 2 − Zn (9 мкм) покриття; 3 − Zn (9 мкм)+Fe (3 мкм) покриття; 4 − Zn (9 мкм)+Fe (1 мкм)+Cr (0,5 мкм) покриття; 5 − Zn (9 мкм)+Fe (3 мкм)+Cr (0,5 мкм) покриття; 6 − Zn (9 мкм)+Fe (5 мкм)+Cr (0,5 мкм) покриття [12]

Таблиця 5

Залежність швидкості корозії від часу експозиції у водному розчині 3% NaCl для різних типів покриттів

Час експозиції, доба	Швидкість корозії, мг/(см^2·доба)				
	Zn (9 мкм)	Zn (9 мкм)+ Fe (3 мкм)	Zn (9 мкм)+ Fe (1 мкм)+ Cr (0,5 мкм)	Zn (9 мкм)+ Fe (3 мкм)+ Cr (0,5 мкм)	Zn (9 мкм)+ Fe (5 мкм)+ Cr (0,5 мкм)
2	0,513	1,040	0,460	0,260	0,490
9	0,596	0,840	0,462	0,240	0,610
16	0,416	1,010	0,272	0,160	0,430
23	0,341	1,340	0,234	0,130	0,380
30	0,383	1,570	0,238	0,140	0,380
37	0,621	1,770	0,460	0,210	0,540
45	0,919	1,990	0,819	0,420	1,020
50	1,160	2,100	1,050	0,600	1,470

близно −1,0 В. Анодне розчинення хромового осаду відбувається при E > −0,4 В, а ділянка, що відповідає виділенню водню, практично збігається з аналогічною ділянкою для маловуглецевої сталі. Пасивація хрому спостерігається в інтервалі потенціалів від −1,0 В до −0,4 В.

Враховуючи, що корозійний потенціал Zn−Fe−Cr покриттів (рис. 1) локалізований в інтервалі від −0,85 В до −0,65 В, можна стверджувати, що при цьому осаджені шари хрому та заліза знаходяться у пасивному стані, а цинк може активно розчинятися крізь пори і тріщини верхніх шарів Fe і Cr, ти самим забезпечуючи протекторний захист сталевої основи.

Для встановлення найбільш оптимальних схем покриття з точки зору товщини шарів осаджених заліза та хрому, були проведені додаткові дослідження і виявлено час появи червоної корозії за різних товщин покриттів заліза і хрому. Як випливає з отриманих даних (табл. 6), оптимальною товщиною залізного шару з точки зору забезпечення високого протикорозійного захисту сталевої основи є 3 мкм. При меншій (1 мкм) чи більшій (5 мкм) товщині осередки червоної корозії з'являються на зразках раніше. Стосовно товщини хромового покриття, то при товщині 0,1 мкм напевне фінішний шар не є суцільним, що сприяє корозії проміжного залізного прошарку. При товщині хромового шару 1,0 мкм захисні властивості також починають знижуватися, напевне, унаслідок тріщинуватості і пористості покриття. Таким чином, оптимальною товщиною фінішного хромового шару є 0,5 мкм.

Висновки

1. Встановлено закономірності електроосадження багатошарового захисно-декоративного покриття Zn−Fe−Cr на сталеву основу, в якому цинковий шар забезпечує протекторний захист сталі, проміжний шар заліза забезпечує можливість нанесення хромового фінішного шару, а хромове покриття надає поверхні високі декоративні властивості.

2. Встановлено, що багатошарові Zn−Fe−Cr покриття характеризуються доброю адгезією до сталевої основи та блискучою поверхнею. При цьому введення проміжного залізного шару саме по собі не забезпечує підвищення корозійної стійкості порівняно з моношаровим цинковим покриттям, оскільки двошарова система Zn−Fe характеризується більш ранньою появою продуктів червоної корозії. Електрохімічні дослідження підтвердили, що при корозійному потенціалі системи Zn−Fe−Cr хром і залізо перебувають переважно у пасивному стані, тоді як цинк може розчинятися через дефекти верхніх шарів і забезпечувати протекторний захист сталевої основи.

3. Показано, що нанесення фінішного хромового шару на систему Zn−Fe суттєво підвищує її корозійну стабільність. Для покриття Zn (9 мкм)+Fe (3 мкм)+Cr (0,5 мкм) перші ознаки червоної корозії з'являються через 20 діб, тоді як для моношарового Zn (9 мкм) покриття − через 16 діб. Таким чином, запропонована багатошарова система забезпечує більш тривалий захист сталевої основи в 3% розчині NaCl.

4. Встановлено, що оптимальна товщина проміжного залізного шару становить 3 мкм. При його товщині 1 мкм корозійна стійкість знижується, ймовірно, внаслідок недостатньої суцільності та підвищеної пористості шару, тоді як збільшення товщини до 5 мкм також погіршує захисні властивості, що може бути пов'язано зі зростанням внутрішніх напружень та схильності покриття до розтріскування.

5. Встановлено оптимальну товщину фінішного хромового шару, яка становить 0,5 мкм. Зменшення товщини до 0,1 мкм, імовірно, не забезпечує формування достатньо суцільного шару, тоді як збільшення товщини до 1,0 мкм супроводжується певним зниженням захисних властивостей, імовірно, внаслідок підвищення пористості та тріщинуватості покриття.

6. Виявлено, що найбільш оптимальною з досліджених є тришарова система Zn (9 мкм)+ Fe (3 мкм)+Cr (0,5 мкм). Запропоноване покриття поєднує протекторний механізм захисту сталі, підвищену корозійну стійкість та високі декоративні характеристики і може розглядатися як перспективна альтернатива традиційним захисно-декоративним системам на основі Cu−Ni−Cr.

Таблиця 6

Вплив товщини електроосаджених шарів на захисні властивості багатошарового покриття

Товщина цинкового шару, мкм	Товщина залізного шару, мкм	Товщина хромового шару, мкм	Час до появи червоної корозії, год
9	1	0,5	336
	3	0,5	480
	5	0,5	240
	3	0,1	360
	3	1,0	445

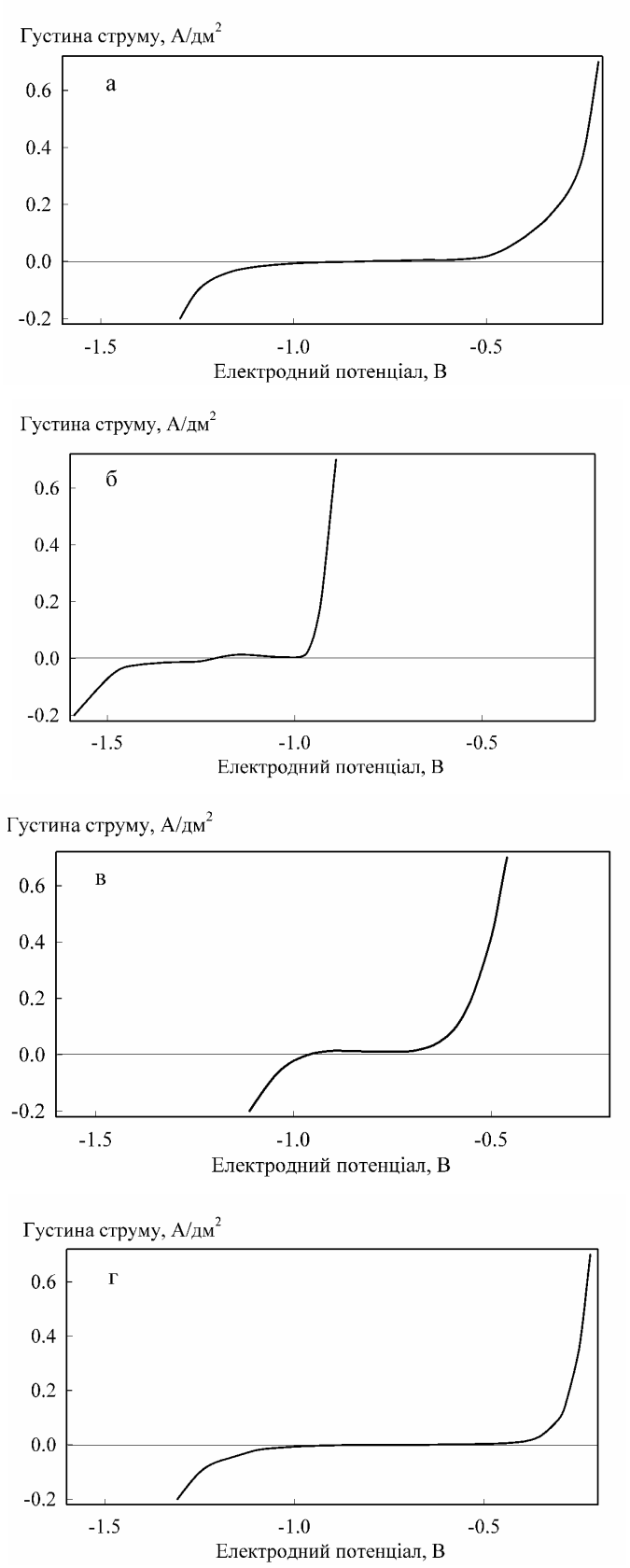


Рис. 2. Поляризаційні криві електрохімічної поведінки сталі (а) і покриттів (б)−(г) у водному розчині 3% NaCl. а − сталь; б − цинкове покриття (9 мкм); в − залізне покриття (3 мкм); г − хромове покриття (0,5 мкм)

Конфлікт інтересів

Проценко В.С. і Сухий К.М. є членами редакційної колегії журналу, проте вони не брали участі в процесі рецензування та прийнятті рішення щодо публікації цієї статті. Інші автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Development* of electrodeposited multilayer coatings: a review of fabrication, microstructure, properties and applications / Aliofkhazraei M., Walsh F.C., Zangari G., Kockar H., Alper M., Rizal C., Magagnin L., Protsenko V., Arunachalam R., Rezvanian A., Moein A., Assareh S., Allahyarzadeh M.H. // Appl. Surf. Sci. Adv. – 2021. – Vol.6. – Art. No. 100141.

2. *Okonkwo B.O., Jeong C., Jang C.* Advances on Cr and Ni electrodeposition for industrial applications – a review // Coatings. – 2022. – Vol.12. – Art. No. 1555.

3. *Unusually* high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // Surf. Eng. – 2011. – Vol.27. – No. 9. – P.690-692.

4. *Vaiopoulou E., Gikas P.* Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere // Chemosphere. – 2020. – Vol.254. – Art. No. 126876.

5. *Towards* cleaner production of trivalent chromium electrodeposition: mechanism, process and challenges / Tian X., Chen S., Zhu F., Cai Z., Wang L. // J. Clean Prod. – 2024. – Vol.476. – Art. No. 143768.

6. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages // Clean Technol. Environ. Policy. – 2014. – Vol.16. – P.1201-1206.

7. *Danilov F.I., Protsenko V.S.* Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths // Prot. Met. – 2001. – Vol.37. – P.223-228.

8. *Evaluation* of the corrosion protection properties of multilayer Cu/Ni/Cr deposits / Dobrev Ts., Monev M., Nikolova S., Rashkov St. // Surf. Coat. Technol. – 1986. – Vol.29. – P.27-39.

9. *Winand R.* Electrodeposition of zinc and zinc alloys // Modern electroplating, 5th edition. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. – 2010. – P.285-307.

10. *Bellezze T., Roventi G., Fratesi R.* Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr III-based conversion layers on zinc coatings // Surf. Coat. Technol. – 2002. – Vol.155. – P.221-230.

11. *deKay Thompson M., Jelen F.C.* Chromium plating on zinc // Trans. Electrochem. Soc. – 1933. – Vol.63. – P.141-148.

12. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* The corrosion-protective traits of electroplated multilayer zinc-iron-chromium deposits // Met. Finish. – 2010. – Vol.108. – No. 5. – P.28-32.

13. *Stable*, efficient iron electrodeposition via anion-directed control of Fe(II) coordination / Luo J., Park K., Kang D., Connell J.G. // ACS Electrochem. – 2026. – Vol.2. – No. 3. – P.735-744.

14. *Protsenko V., Danilov F.* Kinetics study and influence of water-soluble polymer on the electrodeposition of iron from a citrate-chloride electrolyte on the basis of Fe(III) // Turk. J. Chem. – 2015. – Vol.39. – P.610-619.

15. *Danilov F.I., Velichenko A.B.* Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction // Electrochim. Acta. – 1993. – Vol.38. – P.437-440.

Надійшла до редакції 30.06.2026
Надійшла після виправлення 03.09.2026
Прийнята до публікації 10.09.2026
Опублікована 28.10.2026

PROTECTIVE AND DECORATIVE ZINC–IRON–CHROMIUM MULTILAYER COATINGS ON STEEL

V.S. Protsenko [a, *], Yu.V. Polishchuk [a], T.E. Butyrina [a], D.V. Hryshchak [b], V.M. Nadtoka [b], M.V. Kraiev [b], K.M. Sukhyy [a]

[a] Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

[b] Yuzhnoye State Design Office, Dnipro, Ukraine

[*] e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

The main features of the electrodeposition process and the corrosion-protective properties of a Zn–Fe–Cr multilayer coating on a steel substrate were characterized. Individual coating layers were electrodeposited using zinc plating from an alkaline zincate electrolyte, iron plating from a slightly acidic citrate electrolyte based on Fe(III), and chromium plating from a sulfate-formate electrolyte based on Cr(III). The effect of electrodeposition conditions on the current efficiency was established. The corrosion-protective behavior of the multilayer coatings in a 3% NaCl solution was investigated using gravimetric measurements, corrosion potential measurements, and polarization studies. The optimal coating was found to consist of Zn (9 μm) + Fe (3 μm) + Cr (0.5 μm). For this coating, the time to the appearance of red rust in a 3% NaCl solution was 480 h, which exceeded the corresponding value for a single-layer zinc coating. It was shown that the zinc layer provides sacrificial protection of the steel substrate, the intermediate iron layer facilitates deposition of the chromium finishing layer, while the chromium coating imparts protective and decorative properties to the surface.

Keywords: electrodeposition; multilayer coating; zinc; iron; chromium; corrosion; protective and decorative coating.

REFERENCES

1. Aliofkhazraei M, Walsh FC, Zangari G, Kockar H, Alper M, Rizal C, et al. Development of electrodeposited multilayer coatings: a review of fabrication, microstructure, properties and applications. *Appl Surf Sci Adv*. 2021; 6: 100141. doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100141.

2. Okonkwo BO, Jeong C, Jang C. Advances on Cr and Ni electrodeposition for industrial applications – a review. *Coatings*. 2022; 12: 1555. doi: 10.3390/coatings12101555.

3. Protsenko VS, Gordiienko VO, Danilov FI, Kwon SC, Kim M, Lee JY. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Surf Eng*. 2011; 27(9): 690-692. doi: 10.1179/1743294410Y.0000000019.

4. Vaiopoulou E, Gikas P. Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*. 2020; 254: 126876. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126876.

5. Tian X, Chen S, Zhu F, Cai Z, Wang L. Towards cleaner production of trivalent chromium electrodeposition: mechanism, process and challenges. *J Clean Prod*. 2024; 476: 143768. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143768.

6. Protsenko VS, Danilov FI. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technol Environ Policy*. 2014; 16: 1201-1206. doi: 10.1007/s10098-014-0711-1.

7. Danilov FI, Protsenko VS. Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths. *Prot Met*. 2001; 37: 223-228. doi: 10.1023/A:1010490126064.

8. Dobrev Ts, Monev M, Nikolova S, Rashkov St. Evaluation of the corrosion protection properties of multilayer Cu/Ni/Cr deposits. *Surf Coat Technol*. 1986; 29: 27-39. doi: 10.1016/0257-8972(86)90064-2.

9. Winand R. Electrodeposition of zinc and zinc alloys. In: Schlesinger M, Paunovic M, editors. *Modern electroplating, 5th edition*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2010. p. 285-307. doi: 10.1002/9780470602638.ch10.

10. Bellezze T, Roventi G, Fratesi R. Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr III-based conversion layers on zinc coatings. *Surf Coat Technol*. 2002; 155: 221-230. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00047-6.

11. deKay Thompson M, Jelen FC. Chromium plating on zinc. *Trans Electrochem Soc*. 1933; 63: 141-148. doi: 10.1149/1.3493803.

12. Protsenko VS, Danilov FI. The corrosion-protective traits of electroplated multilayer zinc-iron-chromium deposits. *Met Finish*. 2010; 108(5): 28-32. doi: 10.1016/S0026-0576(10)80106-0.

13. Luo J, Park K, Kang D, Connell JG. Stable, efficient iron electrodeposition via anion-directed control of Fe(II) coordination. *ACS Electrochem*. 2026; 2(3): 735-744. doi: 10.1021/acselectrochem.5c00521.

14. Protsenko V, Danilov F. Kinetics study and influence of water-soluble polymer on the electrodeposition of iron from a citrate-chloride electrolyte on the basis of Fe(III). *Turk J Chem*. 2015; 39: 610-619. doi: 10.3906/kim-1409-61.

15. Danilov FI, Velichenko AB. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction. *Electrochim Acta*. 1993; 38: 437-440. doi: 10.1016/0013-4686(93)85162-R.